

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-216461

(43)Date of publication of application : 29. 10. 1985

(51)Int. CI.

H01M 6/16

(21)Application number : 59-070425

(71)Applicant : NEC CORP.

(22)Date of filing : 09. 04. 1984

(72)Inventor : OI MASASHI
SUZUKI TETSUO

(54) CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To allow a cell to be used under the high-temperature environment by using an electrolyte made of metal ions of I or II group and a nonaqueous electrolyte mainly composed of a specific copolymer made of dimethyl siloxane and polyethylene oxide.

CONSTITUTION: An electrolyte made of metal ions of I or II group is used, and a nonaqueous electrolyte mainly composed of a copolymer made of dimethyl siloxane and polyethylene oxide as expressed by a constitutional formula is used.

This nonaqueous electrolyte has no boiling point, and its vapor pressure is low even at a high-temperature. Accordingly, even if a cell is stored or used at a high-temperature, the internal pressure of the cell never rises, and the deterioration of the characteristics such as leakage or blowout does not occur.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭60-216461

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)10月29日

H 01 M 6/16

7239-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 電池

⑯ 特 願 昭59-70425

⑰ 出 願 昭59(1984)4月9日

⑱ 発 明 者 大 井 正 史 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内
 ⑲ 発 明 者 鈴 木 哲 雄 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内
 ⑳ 出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目33番1号
 ㉑ 代 理 人 弁理士 内 原 晋

明 細 書

1. 発明の名称

電池

2. 特許請求の範囲

周期表のⅠ族またはⅡ族に属する金属のイオンからなる電解質と、 $\text{M}^{\text{Me}}\text{Si}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ 、
 で表われるシメチルシロキサンとポリ(エチレン
 オキサイド)との共重合体を主成分とする非水電
 解液を有することを特徴とする電池。

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明は電池に関し、とくに高温使用に耐えう
 る非水電解液を有する電池に関する。

(従来技術)

リチウム、マグネシウムなどの軽金属を負極活
 物質とし、フッ化炭素、硫化銅クロム酸銀、二酸
 化マンガンなどを正極物質とし、非水系の有機

電解液を用いる有機電解質電池は、高エネルギー
 密度を有する電池として知られ、なかでもリチウ
 ム電池は小型あるいは携帯用電子機器のめざまし
 い普及に伴って急速にその需要をのびしている。

電子機器の普及に伴い、その使用環境や使用条
 件も多岐にわたり、特殊な環境における使用可能
 な電池も必要となっている。例えば高温環境もそ
 のひとつであり、エンジンやモーター、あるいは
 熱源などの付近で使用される電子機器が増え、こ
 れに使用される高い信頼性を有する電池が必要と
 なっている。

従来の有機電解質電池は他の水溶液系の電池に
 比べて使用温度範囲の広いものであるが、使用さ
 れる有機溶剤の沸点と蒸気圧の関係で一般的に温
 度60〜80℃が高温側の使用限界になっている。
 このため従来の電池はこの限界温度以上で使用し
 た場合には、電池の内圧が上昇し漏液を生じたり、
 電池性能の劣化を招く。さらには電池が破裂する
 など様々な障害を招き、信頼性に欠けるものであ
 った。また、使用温度範囲内ではあっても、高い

特開昭60-216461(2)

温度側での長期保存や長期使用は電池性能を劣化させるため、そのような使用にはあまり適していなかった。

高温で使用する電池として液体塩を電解質とする一連の固体電解質電池が開発されているが、これらは高温でしか使用することができないうえに、その使用温度が高すぎるため、大規模な発電システムを要し、特殊用途以外に広く実用化されるに至っていない。

(発明の目的)

本発明の目的は、かかる従来の有機電解質電池および固体電解質電池の欠点を除去した電池を提供することにある。

(発明の構成)

本発明によれば、周期表のⅠ族またはⅡ族に属する金属のイオンからなる電解質と、

$$\begin{array}{c} \text{Me} \\ | \\ \text{-(Si-O-CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{-} \\ | \\ \text{Me} \end{array}$$
 で表わされるジメチルシロキサンとポリ(エチレンオキシド)との共重合体を主成分とする非水電解液を有するこ

とを特徴とする電池が得られる。

本発明のジメチルシロキサンとポリ(エチレンオキシド)から成る共重合体は、主鎖中にエチレンオキシド基を有するため電導率が高く、種々の電解質を溶解・溶解する能力に優れている。また、ジメチルシロキサン基を有しているためにガラス転移点(T_g)が低く、室温で低粘度の液状を呈し、イオンの移動度が高い。

この非水電解液(以下電解液と称す)は高沸点の代りに液状の高分子化合物を用いていることから、沸点を持たず、高温中でも蒸気圧が低い。したがって高温中で電池を保存あるいは使用しても、電池の内圧が上がることなく、漏液・破裂や特性劣化などは起らない。

(実施例)

以下、本発明を実施例にて第1図～第4図を参照して詳細に説明する。

負極活物質にリチウム、正極活物質に二酸化マンガンを用い、第1図のようなコイン型電池を作製した場合について説明する。

電解液は次のように準備した。

ジメチルシロキサンとポリ(エチレンオキシド)との共重合体は、通常の方法によりジメチルシクロシランとポリ(エチレングリコール)とをベンゼン溶液中で脱塩基縮合反応し、透明で粘性を有する液体として得られる。

ここでは、 $\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n$ で表わされるポリ(エチレンオキシド)のうちnが1, 3, 4および9である、モノー、トリマー、テトラマー、ノナマー(エチレンオキシド)を含む共重合体の合成例を示す。合成に際し、試料の仕込み量を第1表に示した。

第 1 表

No	共重合体名	ジメチルシクロシラン	ポリ(エチレングリコール)	
		重量(gr)	モノマー名	重量(gr)
1	ジメチルシロキサン-エチレンオキシド	5409	エチレングリコール	2601
2	ジメチルシロキサン-トリエチレンオキシド	5567	トリエチレングリコール	8514
3	ジメチルシロキサン-テトラエチレンオキシド	5376	テトラエチレングリコール	8091
4	ジメチルシロキサン-ノナエチレンオキシド	5431	ノナエチレングリコール	16831

反応条件は、初めの72時間は発熱性のジメチルシクロシランが反応するまで温度10℃で徐々に反応させ、次に温度60℃で72時間反応を促進し、さらに減圧下で24時間反応させることにより各々の共重合体を得た。この際とくにジメチルシクロシランは水との反応性が強いので、十分に乾燥したアルゴン不活性ガスを流しながら合成を行った。

次に、電解液粘度が5重量部になるように秤量した電解質をベンゼンを溶媒として共重合体中に分散・溶解させた後、温度60℃にて5時間ベンゼンを真空留去することにより電解液を得た。第2表に、電解液を構成する共重合体と電解質の組み合わせ、および電導度を示した。なお、電導度は白金電極を用いた電導度計で周波数30Hzで測定した。

正極体1は次のように準備した。

正極活物質の二酸化マンガン10重量部と導電剤のアセチレンブラック1重量部と結着剤のテフロン粉末1重量部と電解液3重量部を十分に混合

特開昭60-216461(3)

第 2 表

電解液 No.	共 重 合 体	電解質	電導度 (Ω/cm)
a	ジメチルシロキサン -エチレンオキシド	LiClO_4	1.3×10^{-4}
b	ジメチルシロキサン -トリエチレンオキシド	LiClO_4	2.0×10^{-4}
c	ジメチルシロキサン -ノナエチレンオキシド	LiClO_4	2.7×10^{-4}
d	ジメチルシロキサン -テトラエチレンオキシド	LiClO_4	4.7×10^{-4}
e	"	LiBF_4	5.0×10^{-5}
f	"	LiSCN	1.4×10^{-4}
g	"	LiCF_3COO	7.5×10^{-5}
h	"	LiCF_3SO_3	6.0×10^{-4}

し混合ペースト得た。この混合ペースト 0.6 gf を圧力 2,000 kg/cm² で加圧成形し、直径 1.7 mm 厚さ約 1.0 mm のペレットを形成した。このペレットをさらに電解液中に浸し十分に電解液を吸み込ませたものを正極体 1 とした。

隔膜 2 は、厚さ 0.25 mm のポリプロピレン製の

- 7 -

を第 4 図の U, H に示す。また、比較のために高温保存をしない電池の特性を第 4 図の U', H' に示す。

本実施例で作製した全ての電池は、高温保存や高温放電の際にも漏液や破裂などの故障がなく良好な特性を示した。とくに高温になるほど電解液の電導度が高くなり放電特性が向上した。また高温保存させても特性劣化がほとんど見られなかった。なお、例本実施例では電池作製までの全ての工程は、アルゴン不活性ガス雰囲気下で行われた。例本実施例では電池の試験温度を高温側で 100℃ までとした。絶縁リングや不燃性の材質を耐熱性の優れたものを用いれば、さらに高い温度でも使用することが可能である。例本実施例では負極活性物質にリチウムを、正極活性物質に二酸化マンガンを用いた電池について記述したが、前述した他の活性物質を用いた場合や電解質にナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムなどの塩を用いた場合にも良好な特性を示すことは勿論である。

以上、本発明には次の効果がある。

- 9 -

不燃性を直径 1.8 mm で折り抜き、これを電解液中に 24 時間浸漬し、十分に電解液を吸み込ませて準備した。

負極体 3 は厚さ 0.5 mm のリチウムシートを直径 1.5 mm に打ち抜いて準備した。

次に内側にステンレスメッシュ 4 を接続した上下の外装ケース 5, 6 中に上から正極体 1、隔膜 2、負極体 3 の順に積層して収容し、外装ケース 6 の端部を絶縁リング 7 を介してカシメて密封し、第 1 図のような外形 20 mm、厚さ 2.5 mm のコイン型電池を作製した。

この電池を各々温度 20℃、60℃、100℃ の恒温箱に入れ、負荷抵抗 2.5 K Ω のを取り付けて放電させた。第 2 図の b の電解液を用いた場合の各々の放電特性を第 2 図の A, B, C に、また f の電解液を用いた場合の各々の放電特性を第 3 図の D, E, F に示す。

次に、温度 100℃ の恒温箱に 10 日間保存した後、室温で負荷抵抗 2.5 K Ω を取り付けて放電させた。c, d の電解液を用いた場合の放電特性

- 8 -

(i) 高温環境においても蒸気圧が極めて低く、内圧増大による漏液や破裂の危険性がない。

(ii) 経時的劣化の極めて少ない高信頼性の電池が得られる。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明によるコイン型電池の断面図、第 2 図～第 4 図はその放電特性である。

1……正極体、2……隔膜、3……負極体、4……ステンレスメッシュ、5, 6……外装ケース、7……絶縁リング、A, D……温度 20℃ での放電特性、B, E……温度 60℃ での放電特性、C, F……温度 100℃ での放電特性、G, H……温度 100℃ で 10 日間保存した後、室温での放電特性、G', H'……常温での放電特性。

代理人 弁理士 内 原 晋



- 10 -

- 329 -

特開昭60-216461(4)

